

УДК 547. 661. 729

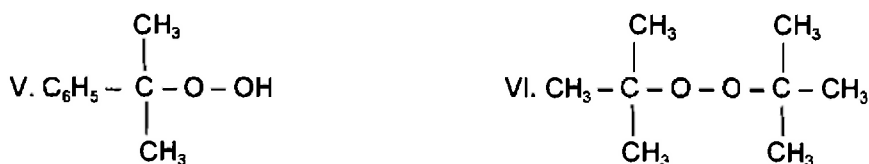
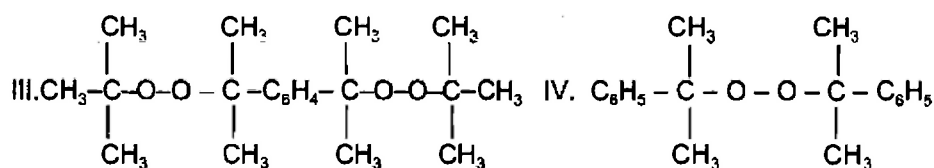
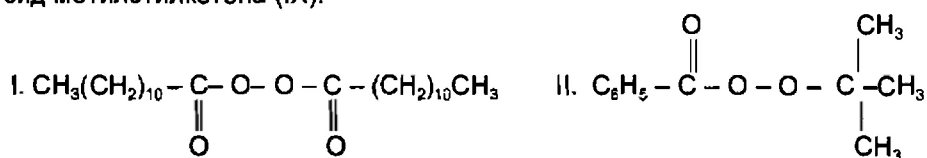
С.Г. Стёпин, Е.Л. Стёпина, И.С. Борнсевич, И.Н. Обуховская

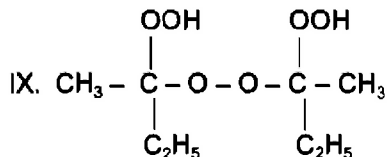
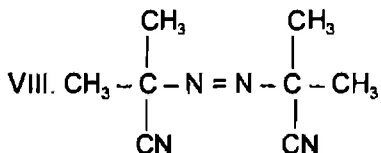
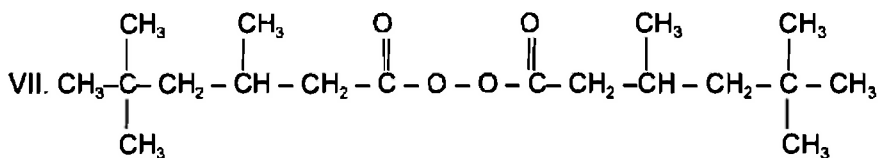
Исследование активности промышленных инициаторов в процессе полимеризации стирола

В настоящей работе проведено исследование иницирующей активности промышленных инициаторов в процессе полимеризации стирола при помощи dilatометрического метода. Dilатометрический метод основан на регистрации уменьшения объема системы во времени. Уменьшение объема системы при полимеризации вызвано тем, что плотность исходного мономера меньше плотности образующегося полимера.

Dilatометрический метод использован нами для оценки качества инициаторов полимеризации стирола [1-2], ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [3], виниловых мономеров [4], ингибиторов полимеризации [4-5], растворителей [4] и витаминов [6]. Определены погрешности различных стадий dilatометрического метода [7], что позволяет рекомендовать dilatометрический метод для оценки качества соединений, используемых при производстве и эксплуатации полимерных материалов.

В качестве объектов исследования нами были выбраны промышленные инициаторы радикальных процессов, которые используются на предприятиях Республики Беларусь: пероксид лауроила (I), трет-бутилпербензоат (II), монопероксин (III), пероксид дикумила (IV), гидропероксид изопропилбензола (V), пероксид дитрет-бутила (VI), тригексокс 36 CD - 75 (VII), ЧХЗ - 57 (VIII), пероксид метилэтилкетона (IX).





Для контроля качества инициаторов полимеризации согласно ГОСТам и ТУ используется целый ряд показателей: плотность, показатель преломления, температура плавления, содержание основного вещества и др. Наиболее важной характеристикой инициатора является содержание основного вещества. Для пероксидов для определения основного вещества и активного кислорода используются различные варианты йодометрического метода, для азосоединений содержание основного вещества оценивают при помощи азотного числа. Для некоторых инициаторов эти методы являются трудоемкими и сложными и не используются на предприятиях Республики Беларусь для входного контроля продуктов и контроля за изменением качества инициаторов в процессе хранения. Кроме того, содержание основного вещества является косвенной характеристикой иницирующей активности, т.к. наличие незначительных количеств примесей может, либо сильно ускорить реакцию иницирования, либо замедлить или прекратить ее.

При помощи dilatометрического метода можно определить те характеристики вещества, которые наиболее важны для его практического использования в полимеризационных процессах: скорости полимеризации, константы скорости полимеризации, скорости иницирования полимеризации, константы скорости иницирования полимеризации, предэкспоненциальные множители и энергии активации процессов полимеризации и иницирования полимеризации.

Знание кинетических параметров позволяет не только оценить качество инициаторов, но и целенаправленно регулировать процессы полимеризации для их проведения в оптимальном режиме.

Пероксид лауроила (ТУ 6 – 05 – 1998 – 85), трет-бутилпербензоат (ТУ 6 – 05 – 1997 – 85), монопероксин (ТУ 5 – 08 – 85), пероксид дикумила (ТУ 38.402 – 55 – 83), гидропероксид изопропилбензола (ТУ 38.402 – 62 – 121 – 90) пероксид дитрет-бутила (ТУ 6 – 05 – 2026 – 86), тригнокс 36 CD – 75 производства фирмы Акзонобель, ЧХЗ – 57 (ТУ 6 – 09 – 3840 – 74), пероксид метилэтилкетона (ТУ 6 – 05 – 2019 – 86).

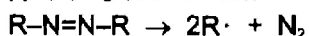
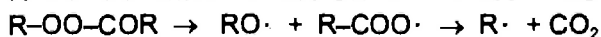
Стирол Ангарского завода химреактивов ТУ 6 – 09 – 11 – 2034 – 87, стабилизированный 1%-ным гидрохиноном очищен по методике [3].

Исследование кинетики полимеризации стирола в присутствии инициаторов (I – IX) проводили при 60-120°C в ультратермостатах УТУ – 2/77 с использованием воды в качестве термостатирующей жидкости при 60-90°C и минерального масла при 100-120°C. Колебания температуры при 60-90°C не превышали $\pm 0,01^\circ\text{C}$, при 100-120°C – $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Измерения проводили в dilatометрах с объемом рабочей ячейки 2-5 мл, цена деления измерительных капилляров 0,001 мл, что обеспечивало минимальную регистрацию конверсии стирола 0,1-0,3%. Концентрация инициаторов составляла 0,01 моль/л (для

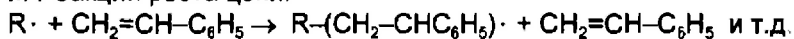
инициаторов III и IX в пересчете на основное вещество). Поправка на термическую полимеризацию стирола без инициатора не вводилась, так как для производственных нужд необходимо знание общей скорости полимеризации системы. Калибровку объемов рабочих ячеек дилатометров проводили при помощи очищенной ртути [8]. Дилатометрические измерения проводили до конверсии стирола 5-10%.

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии инициаторов радикальных процессов включает следующие три основные стадии.

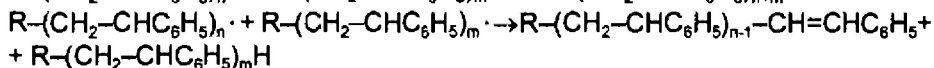
I. Реакции иницирования цепи для инициаторов различных типов описываются следующими уравнениями:



II. Реакции роста цепи:



III. Реакции обрыва цепи:



В этом случае скорость реакции полимеризации описывается следующим уравнением [8]:

$$\omega_n = K_n [\text{M}] [\text{I}]^{0.5}$$

$$K_n = K_p (K_u)^{0.5} / (K_o)^{0.5}$$

где ω_n – скорость полимеризации (моль/л·с),

K_n – константа скорости полимеризации (моль/л·с),

$[\text{M}]$ – концентрация мономера (моль/л)

$[\text{I}]$ – концентрация инициатора (моль/л).

K_p – константа скорости реакции роста цепи (л/моль·с).

K_o – константа скорости реакции обрыва цепи (л/моль·с),

K_u – константа скорости иницирования полимеризации (с⁻¹).

Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии инициаторов описываются линейной зависимостью. Их обработку проводили по методике, описанной в работе [3]. Аррениусовская зависимость констант скоростей иницирования полимеризации приведена на рисунке.

Кинетические параметры полимеризации стирола сведены в таблицу. Кинетические параметры, представленные в таблице, являются величинами характеризующими активность и качество инициаторов полимеризации. Как видно из данных таблицы, инициаторы по возрастанию иницирующей активности располагаются в ряд: пероксид дитрет-бутила < пероксид дикумила < монопероксин < трет-бутилпербензоат < гидропероксид изопропилбензола < пероксид метилэтилкетона < пероксид лауроила < ЧХЗ – 57 < тригексокс 36 CD – 75.

Иницирующая активность промышленных инициаторов в процессе полимеризации стирола

Пероксид	$t, ^\circ\text{C}$	W %/мин	ω_n моль/л·с	K_p моль/л·с	A_n моль/л·с	E_n кДж/моль	K_t с ⁻¹	A_p с ⁻¹	E_i кДж/моль
I Пероксид лаурилата	70	1,16	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$6,08 \cdot 10^{10}$	$88,90 \pm 1,60$	$4,11 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{14}$	$123,10 \pm 3,20$
	80	3,00	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$4,43 \cdot 10^{-4}$			$1,51 \cdot 10^{-4}$		
	90	6,79	$7,93 \cdot 10^{-4}$	$9,77 \cdot 10^{-4}$			$4,41 \cdot 10^{-4}$		
II. Трет-бутил пербензоат	80	0,39	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{10}$	$97,40 \pm 1,40$	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^6$	$140,50 \pm 2,70$
	80	1,05	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$			$1,05 \cdot 10^{-5}$		
	100	2,31	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$			$3,11 \cdot 10^{-5}$		
	120	12,33	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$			$3,43 \cdot 10^{-5}$		
III. Монопероксин	90	0,82	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^8$	$91,70 \pm 2,80$	$6,44 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{13}$	$129,30 \pm 5,80$
	100	1,73	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$			$1,68 \cdot 10^{-5}$		
	110	3,85	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$			$5,01 \cdot 10^{-5}$		
	120	8,95	$9,42 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$			$1,73 \cdot 10^{-4}$		
IV Пероксид дикумала	90	0,55	$6,39 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{14}$	$12,750 \pm 2,00$	$2,86 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{23}$	$200,70 \pm 4,00$
	100	1,67	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$			$1,56 \cdot 10^{-5}$		
	110	5,22	$5,68 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-4}$			$9,23 \cdot 10^{-5}$		
V. Гидропероксид изопропилобензола	80	0,60	$7,22 \cdot 10^{-5}$	$8,80 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^6$	$69,10 \pm 2,50$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$7,97 \cdot 10^{10}$	$108,90 \pm 4,90$
	90	1,35	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$			$1,85 \cdot 10^{-5}$		
	100	2,75	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$			$4,36 \cdot 10^{-5}$		
V. Пероксид дитрет-бутила	100	5,4	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{13}$	$121,20 \pm 2,67$	$6,94 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{21}$	$188,10 \pm 4,77$
	110	14,0	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$			$3,07 \cdot 10^{-5}$		
	120	39,2	$8,55 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$			$1,52 \cdot 10^{-4}$		
VII. Тригнокс 36 CD-75	60	3,5	$8,08 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^9$	$83,55 \pm 0,57$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{13}$	$113,00 \pm 1,09$
	70	8,2	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$			$7,24 \cdot 10^{-5}$		
	80	19,0	$4,33 \cdot 10^{-4}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$			$2,29 \cdot 10^{-4}$		
VIII. ЧХЗ-57	60	2,9	$6,85 \cdot 10^{-5}$	$8,35 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{10}$	$85,47 \pm 3,46$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{13}$	$116,82 \pm 6,61$
	70	6,6	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$			$4,70 \cdot 10^{-5}$		
	80	16,8	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$			$1,78 \cdot 10^{-4}$		
IX. Пероксид метилэтилкетона	80	10,5	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^8$	$70,34 \pm 1,06$	$7,02 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^6$	$86,63 \pm 1,90$
	90	20,6	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-4}$			$1,65 \cdot 10^{-4}$		
	100	38,5	$8,45 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$			$3,41 \cdot 10^{-4}$		

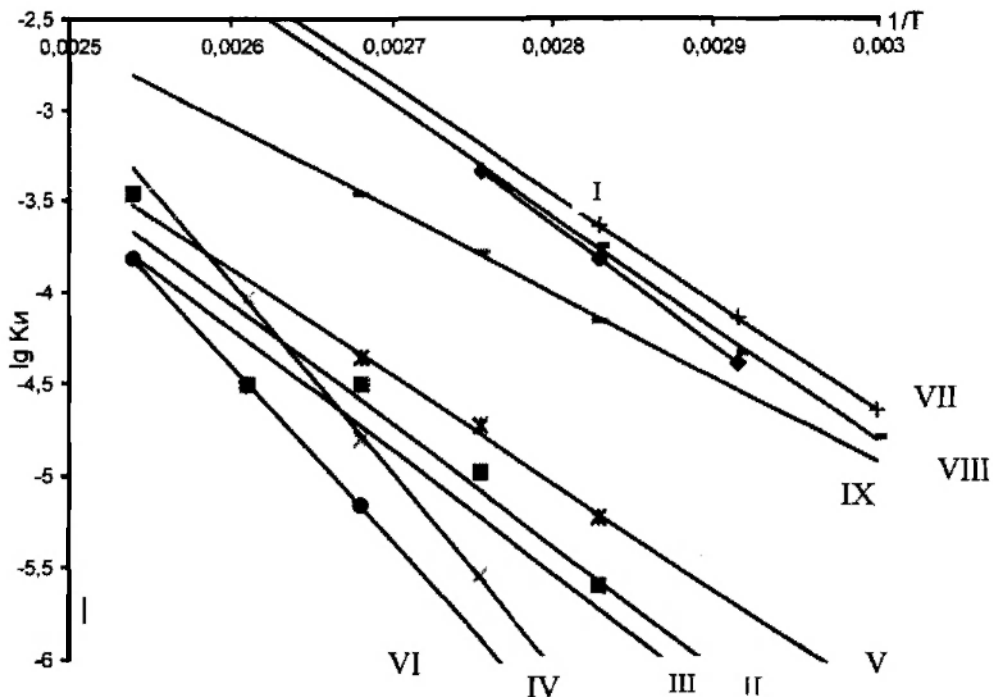


Рис. Аррениусовская зависимость констант скоростей иницирования полимеризации

Работа профинансирована межвузовским фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь по программе «Метрологическое обеспечение качества», тема «Исследование дилатометрических методов для оценки качества органических соединений».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Степин С.Г., Степина О.С., Дикусар Е.А., Широкий В.Л.** Полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами // ЖПХ, 2000, т. 73. Вып. 9. С. 1519-1522.
2. **Stepin S.G., Stepina O. S., Dikusar Y. A., Shiroky V. L.** Polymerization of styrene initiated by Acetylene Peroxides Containing Ferrocene. World Polymer Congress. IUPAC MACRO 2000. 38th Macromolekular IUPAC symposium. Warsaw, Poland, 2000. Book of Abstracts. V. 1. P. 259.
3. **Степин С.Г., Степина Е.Л., Дикусар Е.А.** Исследование иницирующей активности ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол // Веснік ВДУ, 2001, № 1 (19). С. 79-83.
4. **Степин С.Г., Степина Е.Л.** Дилатометрический метод оценки качества органических соединений // Новости. Стандартизация и сертификация, 2001, № 6. С. 74-75.
5. **Степин С.Г., Опарин Д.А., Степина О.С.** Исследование антирадикальной и антиокислительной активности некоторых азот- и серосодержащих гетероциклов. 1-ая Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста. Тезисы докладов. Суздаль, 2000. С. 361.
6. **Степина О.С.** Исследование витаминов-антиоксидантов дилатометрическим методом // Современная медицина и фармация (теоретические и практические аспекты). Материалы 53-й итоговой конференции студентов и молодых ученых ВГМУ. Витебск, 2001. С. 291-292.

7. **Степин С.Г., Степина Е.Л., Коршиков Ф.П.** Метрологическое обеспечение dilatометрического метода для оценки качества инициаторов и мономеров // Метрологическое обеспечение качества – 2002. Материалы международной научно-технической конференции. Минск, 2002.
8. **Браун Д., Шердрон Г., Керн В.** Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М., 1976. – 256 с.

S U M M A R Y

The initiating activity of industrial initiators in the processes of styrene polymerization has been studied by means of dilatometric method.

Поступила в редакцию 5.06.2003